多段階レドックス型ドナ-およびアクセプター： TTF, BTP および TCNE 系合成の最近の展開

中 筋 一 弘*・中 塚 正 勝*・村 田 一 郎*

Multi-Stage Redox Type Donors and Acceptors: Recent Developments in Design and Synthesis of TTF, BTP, and TCNE Systems.

Kazuhiro NAKASUJI*, Masakatsu NAKATSUKA* and Ichiro MURATA*

According to a system of classification for multi-stage redox systems proposed by Hünig, tetrathiafulvalene (TTF), bithiopyranylidene (BTP) are considered to be Weitz-type donors whereas tetracyanoquinodimethane (TCNQ) is regarded as Wurster-type acceptor. Recent efforts to explore new redox systems have provided various structural modifications, such as symmetrical, unsymmetrical, condensed, and inserted versions on TTF, BTP, and TCNE. In this review recent progress in design and synthesis of the modified TTF, BTP, and TCNE systems is described.

1. はじめに

π 電子を含む有機化合物の構造特性の一つは比較的容易に電子の授受を行って酸化または還元を受けることにある。このような特性を顕著に示す分子がいわゆる π -ドナ-または π -アクセプターである。Hünig は二電子以上の授受を段階的に行う分子群を鎖状ビニルログ型, Weitz 型および Wurster 型レドックス系の主に三種に分類した^{1,2)}。Weitz 型とは分子構造の末端に酸化状態で芳香族環を生成する二段階レドックス系である(式(1))。Viologen (1_{ox}) の構造特性を最初に認めた Weitz に因んだ名称である³⁾。Wurster 型とは分子構造の中側に還元状態で芳香族環を生成する二段階レドックス系である(式(2))。いわゆる長寿命窒素遊離基 Wurster 塩 (2_{sem}) に因んだ名称である⁴⁾。

このようなレドックス系はその構造特性に由来する種々の特徴ある機能および物性を示す。その一つが最近注目されている電荷移動(CT)錯体を生成するという機能であり, かつその CT 錯体の示す電導性をはじめとする諸物性である。代表的な CT 錯体は TTF・TCNQ および BTP・TCNQ 錯体であって, これらの錯体の構成成分が

多段階レドックス系という構造特性を持っている。すなわち, Hünig の分類によればテトラチアフルバレン(TTF) 3 およびビチオピラニリデン(BTP) 4 は Weitz 型, テトラシアノキノジメタン(TCNQ) 5 は Wurster 型レドックス系である。これらの多段階レドックス型ドナ-またはアクセプターが CT 錯体を形成したとき, 同種の成分のみがそれぞれ積み重なって単独の柱状(はしご型)構造を作り, かつそれが不完全な電荷移動状態となって高電導性が出現した⁵⁻¹⁵⁾。さて当然のことながら錯体の物性は成分の電子構造のみならず, 結晶構造の特性を反映して具現される。しかし結晶構造を正確に確実に予見することが極めて困難であることが新しい錯体およびそ

* 大阪大学理学部化学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University ()

系の探索が行われているかを合成化学的立場から概観したい。Weitz 型ドナーの分子設計は種々の対称および非対称型から縮環型および共役ユニット Z を挿入した挿入型ドナー (6, 7) の開発へと展開されている。一方 Wurster 型アクセプターも各種置換体から *p*-キノジメタン骨格を他の共役系に置き換えた系、すなわちテトラシアノエチレン (TCNE) の挿入型アクセプター (8) への設計と進

の成分の開発に対して大きな障壁となっている。このため化学的手法の特徴を生かして既存の成分に化学的修飾を行い、構造に系統的多様性を付加させることにより錯体と成分の基本的物性間の相関関係を確立することが基本的に重要となる。現在では実験と理論の両面からの研究の蓄積により、たとえば高電導性錯体の分子設計に関してはその条件が整理され多数提案されている³⁾。このような過程を根拠とすることにより新しい錯体の設計、開発が可能となる。

以上のような観点から、現在最も広範に研究されているレドックス系 3~5 に関しどのような化学的手法によりどのように修飾されているか、またどのような新しい

んでいる。次の図に代表的な化学修飾のパターンを示した。なおレドックス系の基本的物性であるレドックス電位についてはできる限り記載するようにした。しかし実際に合成された錯体の物性については、新しいレドックス系の探索の紹介に重点を置いたので極めて簡単な記述に留めた。

2. TTF 系ドナー

2.1. 非対称型 TTF 対称型 TTF の合成に関しては Pittman らの優れた総説を参考にさせていただきたい¹⁶⁾。その後も対称型 TTF の新しい合成法の開発が続けられているが、本総説の意図及び紙数の制限からそれらについては省略した。

TTF-Type Donors

BTP-Type Donors

TCNE-Type Acceptors

さて初期の TTF 誘導体の研究は同一の 1,3-ジチオール骨格を二個含む対称型 TTF に限定されていた。これは、これらが基本的には 1,3-ジチオリウム塩 9 の塩基処理によるか、チオン、またはセレン 10 のホスフィンまたはホスファイトなどによるカップリングにより合成されていたためである。一方非対称型 TTF 類の物性を系統的に調べる目的で以下のような合成研究が行われた。まず二種類の 1,3-ジチオール成分の無秩序なクロスカップリングが行われた¹⁷⁾。この場合生成物の分離精製が問題となるが、一成分としてジエステル体 11 を用い、無極性な他成分 12 とカップリングさせて生ずる三種類の生成物には極性の差が生じるため、非対称体 13 a の精製が容易となる。これを LiBr/HMPA で処理すると 13 b を与える。ジメチル体 14 もクロスカップリングで合成単離された¹⁸⁾。同様な方法で 15 が合成された¹⁹⁾。骨格自体が非対称で

ある 19 も合成されている²⁰⁾。すなわち 16 と 17 のカップリングで得られる 18 を脱水素して 19 a としたのち LiBr/HMPA 処理で 19 b が得られた。TTF 骨格を持つ分子の最初の合成例はジベンゾ体 DBTTF 23 a であって、すな

わち1926年にHurtleyらにより20とテトラクロロエチレンの塩基性条件下での反応で得られている²¹⁾。この方法の適用によりモノメチル体23bも合成されている²²⁾。さらに20と22との反応でジチオール骨格の組変えが起こり13aが得られるが、過剰の20との反応では定量的に23aを与える²³⁾。

その後、二つの異なる1,3-ジチオリウム骨格を選択的にクロスカップリングさせる方法が開発され、対称型副生成物の混入しない広範囲にわたる非対称型の合成が可能となった。秋葉らはジチオリウム24aより導いたホスホナート24bのWittig-Horner反応により種々の非対称体25を合成した²⁴⁾。Cavaらはホスホニウム塩24cより導いた反応性の高いホスホラン24dを種々のジチオリウム塩と反応させ、続いてEt₃Nで処理して26を合成した²⁵⁾。同様の方法で27も合成されている。

TTF骨格に直接置換基を導入することもできる²⁶⁾。Greenはリチオ体28に種々の求電子試薬を反応させ30~70%の収率で置換体29を合成した。また2当量のLDAで処理すると異なるジチオール環に置換基が導入される(30)。置換TTFをリチオ化する際には既存の置換基の配向効果がみられる。すなわち電子供与基を持つ29(R=Me)では反対の環に反応し31を与え、電子受容基を持つ31では同じ環に反応し32を与える。TTF骨格を含んだビニルモノマー33²⁷⁾、34²⁸⁾、35²⁹⁾が合成されている。36a, b, 37も合成されている³⁰⁾。

TTFの種々のセレン類似体が合成されている。ここでは非対称型には分類できないが、Cava³¹⁾らおよびEngler³²⁾らにより合成されたsym-ジセレンジチアフルバレン40(E,Z異性体混合物)合成について、最近報告されたCavaらの改良法を中心に説明する³³⁾。二通りの方法があるが、一つは重要な中間体38を経る方法で、アセチレンジカルボン酸ジメチル(DMAD)との反応で39を得たのち、カップリング、脱エステルにより40bを得る。他は42aを経るもので、42aのカップリングでは40bを生成しないため、三段階でセレン42dに変換し、カップリングして40bを得た(41から全収率24%)。43, 44も合成されている³⁴⁾。重元素置換体として極く最近WudlらによりHMTTeF45が合成されており³⁵⁾、今後このようなテルル類似体の詳細な物性研究に興味を持たれる。

Greenは多数のTTF誘導体の酸化電位を測定し、電子供与基であるメチル基の導入によりわずかながら電位は減少し、電子受容基では逆に増大することを報告した^{26a)}。このことはTTFに種々の置換基を導入することに

Table 1 Redox potentials.

R	E ₁	E ₂	Ref.
TTF, H	0.34	0.71	26 a
Me	0.33	0.70	26 a
CH ₂ OH	0.41	0.79	26 a
CO ₂ H	0.47	0.83	26 a
COCH ₃	0.47	0.83	26 a
CHO	0.53	0.89	26 a
CH=CH ₂	0.41	0.77	27
19b	0.28	0.64	20
36 a	0.94	1.10	30
36 b	1.39	1.55	30
37	1.05	1.21	30

	R ¹	R ²	X	E ₁	E ₂	Ref.
13 b	(CH ₂) ₄	H	S	0.09	0.44	17
23 a	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	S	0.23	0.53	17
TMTTF	Me ₂	Me ₂	S	0.24	0.73	35
TMTSeF	Me ₂	Me ₂	Se	0.42	0.81	35
HMTTeF 45	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₃	Te	0.40	0.69	35

Ref. 26 a, 27: Peak potentials, V vs. SCE, CH₃CN/Et₄NCIO₄

Ref. 17: (TTF, E₁=0.01)

Ref. 20: Oxidation potentials, V vs. SCE, CH₃CN/Et₄NCIO₄ (TTF, E₁=0.20)

Ref. 30: Oxidation potentials, V vs. Ag/Ag⁺, CH₃CN/Et₄NCIO₄

Ref. 35: Oxidation potentials, V vs. SCE, C₆H₅CN/Bu₄N₄F₆

よりそのドナー性にかなりの多様性を持たせることができることを意味し、その結果当然CT錯体生成能についても系統的な実験が可能となるであろう。TTFに対するベンゼンの縮環により酸化電位は順次増大し、13bはTTFとDBTTFの中間の値となる。一方19bの酸化電位も対応する二つの対称型ドナーの中間の値となっている。S-オキシド体36, 37は予想通り対応するTTFに比べ酸化電位は相当増大している。現在のところCT錯体の合成は報告されていない。表2にCT錯体の電導性のデータを抜粋してまとめた。以上非対称型化学修飾により電子構造を変化させることができ、分極率とかドナー性の度合などの性質は、定性的には対応する二種の対称型の中間となることがわかった。もちろん同時に立体的にも修飾したことになり、電子的修飾の効果と合体して錯体の結晶構造(特に構成成分の配列)に重要な影響を与えることは当然予想される。成分および錯体の物性相関の詳細が単結晶を用いて今後解明されることを期待する。

2.2. 縮環型TTF 縮環型TTFの特徴はTTFの電子構造および分子の形(共役π電子系の広がり)を平面構造を保持したまま顕著に変化させ得る点にある。こ

Table 2 Conductivities of TCNQ complexes (1:1).

Donors	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) _{rt.}	Ref.
13 b	3×10^{-6} (C) ^a	17
19 b	10^{-2} (C)	20
29 (R=CO ₂ H)	8.3 (C)	10 b
43	100 (C)	34
44	insulator (C)	34

	R	X		
TTF	H	S	500~1000 (S) ^b	36
TMTTF	Me ₂	S	10^3 (S)	37
HMTTF	(CH ₂) ₃	S	500 (S)	10
OMTTF	(CH ₂) ₄	S	5×10^{-5} (C)	38
TSeF	H	S	800 (S)	39
TMTSeF	Me ₂	S	800 (black cryst.) (S)	40
			10^{-5} (red cryst.) (S)	40
HMTSeF	(CH ₂) ₃	Se	2×10^3 (S)	41
HMTTeF 45	(CH ₂) ₃	Te	1~1.7 (C)	35

a Compaction measurement.

b Single crystal measurement.

のような母体骨格に対する修飾が CT 錯体の結晶構造および物性にどのように影響を与えるかに興味がある。代表的な縮環型として 23 a 以外に 46~51 が合成されている。ここで 51 以外はいずれも TTF に比べドナー性が低下するように共役系が縮環している。たとえば 23 a のベンゾ縮環, 46 のナフト [2,3] 縮環などは共に酸化状態で生成する 1,3-ジチオリウムイオン構造の安定化を妨げるので, 共に母体 TTF に比べドナー性は低下していると考えられる。一方 51 のアセナフチレン型縮環はジチオリ

ウムイオン構造をナフタレンの 1,8-位での共役効果により安定化させる効果の存在も考えられるので⁴²⁾, TTF に比べそれほどドナー性は低下していないであろう。またチエノ [3,4] 縮環の 50 は酸化状態の構造から考えかなりドナー性が低下することが予測できる。現在のところドナー性を大幅に向上させる縮環型の設計は少ないが, いずれにしても縮環によりドナー性を大幅に変化させ得るという可能性を持っているのが特徴である。

23 の合成は前節で少し述べたが中山は 52 から導いた 53 と二硫化炭素との反応で 54 の極めて簡便な一般合成法を開発した⁴³⁾。54 から 55 を経て種々の誘導体 23 c が合成された。23 a は 52 (R=H) から 39 %, 46 は 59 から 21 % の高収率で合成された⁴⁴⁾。51, 49, 50 はそれぞれ対応するジチオリウム塩^{56, 57, 58}の塩基によるカップリングで合成された。47 は 60 から, 48 は 47 (R=H) の空気または DDQ 酸化で得られた⁴⁵⁾。

49 の酸化電位は対応するテトラヒドロ体 61 a, b と大差ないこと, さらに分子の形も比較的類似していることから両者のドナー性等の性質は互いに類似していると考えられる。ところが TCNQ 錯体 (1:1) の電導性は 49 が大幅に小さい。Engler らはこれらの錯体の電導性お

よび電子スペクトルから 61 a, b の錯体はいわゆるはしご型, 49 の錯体は不均一なはしごまたは交互型構造と推定した⁴⁶⁾。因みに 23 a の TCNQ 錯体は交互型である⁴⁹⁾。50 は 23 a よりも酸化電位が大きくなっているが TCNQ と錯体を形成することが Cowan らにより報告された⁴⁷⁾。さらに強力なアクセプター TCNQF₄ は完全電荷移動した錯体を形成する傾向にあるが, 50 をドナーとした場合, 部分電荷移動した錯体の形成を期待できる。現在のところ二種類の錯体が得られており, 一方は交互型構造を持ち半導体的性質を示すことがわかっている。

Table 3 Redox potentials.

Donors	E ₁	E ₂	Ref.
61 a	0.43	0.69	46
61 b	0.43	0.69	46
49	0.47	0.74	46
50	0.43		47
23 a	0.32		47

Ref. 46: Peak potentials, V vs. SCE, CH₃CN/Et₄NCIO₄Ref. 47: Oxidation potentials, V vs. Ag/AgNO₃.(TTF, E₁=0.075)

Table 4 Conductivities of TCNQ complexes (1:1).

Donors	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) _{rt.}	Ref.
23 a	4×10^{-7} (C) ^a	22
61 a	30 (C)	46
61 b	30 (C)	46
49	10^{-3} (S) ^b	46
50·F ₄ TCNQ	7×10^{-4} (S)	47

a Compaction measurement.

b Single crystal measurement.

2.3. 挿入型 TTF TTF の中央の二重結合を他の共役系に置き換えた挿入型は、基本的には縮環型と同様の構造特性を持つと同時に、酸化状態で末端に生成するカチオン中心間の距離が増加しているのでクーロン反発の減少が期待できる。まずアジン基挿入型 62 は 1971 年に Hünig らにより合成された⁵⁰⁾。キノジメタン挿入型として 63 b, 64 の合成および 65 合成の試みがなされた。67 を 68 a に変換したのち 68 b として単離し次いで還元して 63 b のヨウ素錯体 63 b·I_n (n=2.8)⁵¹⁾ が得られた。

68 から Zn により還元型 63 b への変換が試みられたが生成物が不安定であるため単離はできていない。同様の経路で 69, 70 が合成された⁵²⁾。ジベンゾ体 64 a は 71 の酸化で得た 72 の熱分解により合成されており⁵³⁾、また対

応するジカチオン 73 は 71 および 64 a から得られる。64 b は 74 の Et₃N 処理で得られる⁵⁴⁾。75 を 2 当量の DDQ で脱水素した時には 64 b と DDQ の 1:1 錯体 76 が生成する。77 b とシクロヘキサジニオンから得た 78 の脱水素により 79 は得られるが完全共役系 65 への変換には成功していない⁵⁵⁾。66^{24a)} およびカチオン 80, 81 が

合成されている⁵⁶⁾。キノジメタン挿入型の一つの特徴は酸化状態でベンゼンとジチオリウムイオンの 6 π 電子系としての大きな芳香族安定化の寄与が存在することにある。このことは同時に中性の基底状態の相対的不安定化を意味し中性状態での合成、単離の妨げとなる。ドナー性の強さを反映して 64 b は DDQ と一電子移動した錯体 (1:1) を与えることが上野らにより明らかにされた。非環状の 82 が合成されたが、この場合は DDQ とは錯

体を生成しないことが判明した⁵⁴⁾。新しい系の設計のための貴重な実験結果であろう。

テトラチアペンタレン骨格挿入型 **83** の誘導体が Engler らにより合成された^{57, 58)}。重要な中間体 **84 a** は **85** の環化^{58b)} または **86** から得た **84 b** の $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 処理⁵⁹⁾ で合成された。**84 a** と電子受容基を持った **87** との反応で **88~91** が得られる。**89** のカップリングで **92** となる。**90** および **92** は、はじめて合成された二環性および三環性の TTF 同族体であって、新しい π 電子系として大いに注目される系である。現在のところ R はいずれも電子受容基であり、溶解度が低いこともあって物性は報告されていない。ドナー性を向上させる目的も含めて母体およびアルキル置換体の合成が待たれる。

エタンジイリデン ($n=1$) 基およびブテンジイリデン ($n=2$) 基挿入型 **93** および **94** についての研究も吉田らにより活発に行われている⁶⁰⁾。平面分子ではないが架橋 10π 電子系を挿入した **95** も合成された⁶¹⁾。

2.4. 異性体型 いわゆる TTF はフルバレンの 1, 3-および 1', 3'-位の sp^2 炭素を硫黄原子に置き換えた 1, 3-ジチオール骨格からなる系 **3** のことである。フルバレンのテトラチオ類似体として基本的には **3** 以外に 1, 2-ジチオール骨格から形成される **96, 97** が考えられる。**96**

の種々の誘導体、たとえば **96 a~c** の合成は対応する 1, 2-ジチオリウム塩のカップリング、**96 d** の DDQ または SeO_2 酸化などで行われた⁶²⁾。DDQ, TCNE, TCNQ などとの CT 錯体の生成および **96 e** のようなジカチオンの生成が報告されている。異性体 **97** 自体には安定なケクレ構造は書けないが二個のエチレンまたはベンゼンを組み込むとテトラチアナフタレン、TTN **99 a** とテトラチアテトラセン、TTT **98 a** となる。これらは閉殻分子であり、さらに酸化状態で **99 b**, **98 b** のような安定なジカチオン構造の寄与があると考えられるので良好なドナーとなる。TTT はすでに 1948 年にテトラセンと硫黄から Marschall らにより合成された^{63~66)}。TTN は Wudl らにより **100** と SCl_2 との反応で合成された⁶⁷⁾。極く最近ペリレンの

3, 4, 9, 10-位に硫黄を置換した **101 a** のヨウ素錯体の合成が報告された⁶⁹⁾。**101 a** はたとえば **101 b** のような安定なジカチオン構造が書けることから良好な平面ドナ

一であろう。フルバレン型でない TTF の異性体 **102** も合成された。NMR から **102** には周辺 14π 系としての芳香族安定化はなく非平面分子であると予想されている。また酸化電位は TTF よりもかなり高く、安定な酸化型構造の寄与が考えにくいことから予想されるように良好なドナーとはなり難いことを示している。

Table 5 Redox potentials.

Donors	E_1	Ref.
a (X=S)	0.86	81
a (X=Se)	0.76	81
a (X=Te)	0.45	81
b	0.37	85
TTN 99 a	0.55 0.93 (E_2)	67
c (X=S) TTT 98 a	0.12 0.49 (E_2)	9
c (X=Se) TSeT	0.32	86
c (X=Te) TTeT	0.22	86

Ref. 9, 67, 85: Oxidation potentials, V vs. SCE, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_4\text{NClO}_4$

Ref. 86: Oxidation potentials, V vs. Ag/AgCl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$

2.5. その他 複数のドナー成分を含む系は ambident donor として興味を持たれる。**105 a** より導いた **105 c** を過剰の 1,3-ジチオリウム塩と処理して二つの TTF 骨格を持つ **103** が合成された⁸⁷⁾。ドナー性の良いフェロセンが置換した **104** は、**106 a** より導いたセレン **106 b** の $(\text{EtO})_3\text{P}$ によるカップリングで上野らにより合成された⁸⁸⁾。**104** の特徴は ambident donor としての性質を示すことであり、TCNQ または DDQ とは TTF 部分と、ピクリン酸とはフェロセン部分と CT 錯体を生成する。

Table 6 Conductivities.

Complexes	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) _{rt.}	Ref.
(TTT) ₃ ·o-chloranil	3×10^{-1} (C) ^a	70
TTT·I	1.4 (S) ^b	71
(TTT) ₂ ·I ₃	$10^3 \sim 10^4$ (S)	65, 72, 73, 74
TTT·(PF ₆) _{0.61}	99, 762 (S)	77
TTT·TCNQ	1 (C)	9, 75
TTT·(TCNQ) ₂	20~160 (S)	76
TTT·TNAP	0.4~3 (C)	9, 75
(TSeT) ₂ I	1,000~6,670(S)	78
TSeT·I _{0.75}	200 (S)	79
TSeT·(PF ₆) _{0.4}	50 (S)	80
a (X=S)·TCNQ	10^{-10} (C)	81, 82
a (X=Se)·TCNQ	5×10^{-8} (C)	81, 83
a (X=Te)·TCNQ	2×10^{-2} (C)	83
b·TCNQ	3×10^{-6} (S)	85
d (X=S)·TCNQ	10^{-8} (C)	84
d (X=Se)·TCNQ	10^{-7} (C)	84
d (X=Te)·TCNQ	5×10^{-5} (C)	84
TTN·TCNQ	40 (S)	67

a Compaction measurement.

b Single crystal measurement.

CT 錯体の性質が結晶構造とどのように関連しているかを系統的に研究することは重要な問題ではあるが、現在のところ結晶構造の人為的な制御はほとんど不可能である。この問題の研究に対する一つのアプローチとして Staab らはドナーまたはアクセプターを特定のジオメトリに固定したシクロファン型モデル化合物を構築した。現在のところ TTF シクロファン **107 a**, **b**⁸⁹⁾ および **108 a**, **b**⁹⁰⁾ が合成されている。いずれも最終段階で TTF 骨格

を形成する経路である。シクロファン型に分子を構築した場合には常に分子が歪を受けるが、これがどのように CT 錯体の性質に影響を与えるかという点も今後解明されるべき問題であろう。

3. BTP 系電子供与体

3.1. 非対称型 BTP 対称型 BTP はチオピリウム塩 **109**^{91, 92} またはケトン, チオンおよびセレン **110** の還元的カップリング⁹³⁻⁹⁷ により合成されている。最近 **109** のカップリングをピリジン中触媒量の PPh_3 と加熱して行う改良法が見出され **111**~**113** が合成されている⁹⁸。非対称型 BTP の一般的合成法は Chen らにより開発された。不安定 8π 電子系アニオンを電子受容基で安定化させた Wittig-Horner 試薬 **114** を利用した点の特徴である。すなわち一般的にはホスホネート **115** から **114** を得、これを種々のケトンと反応させて非対称型 **116**~**118** **a**^{99a}), **118 b**¹⁰⁰) が合成された。**114** は不活性ケトン **110** ($\text{X}=\text{S}$, $\text{Y}=\text{O}$) とは反応しないので **116** から **119** への変換が行われている。最近, **120** を経る **123** の合成法も開発された^{99b})。 **125** と **109** を Et_3N で処理すると一挙に **119** が合成できる¹⁰¹)。この方法は **126**, **127** の合成にも

応用された。Sandman らは非環状前駆体から一挙に BTP 骨格を形成した¹⁰²)。 **128** を $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ で処理すると **129 b** と少量の **129 a** が生成する。 **129 a** は **130** から $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ 処理で得られる。 **111** ($\text{X}=\text{Se}$)¹⁰³), **111** ($\text{X}=\text{Te}$)¹⁰⁴) などが最近合成された。

Table 7 Redox potentials.

	E_1	E_2	Ref.
$\text{X}=\text{S}$, $\text{R}=\text{H}$	0.20	0.46	93
$\text{X}=\text{S}$, $\text{R}=\text{Me}$	0.09	0.34	93
$\text{X}=\text{S}$, $\text{R}=\text{Ph}$	0.22	0.41	93
	0.29	0.50	99
$\text{X}=\text{O}$, $\text{R}=\text{H}$	0.21	0.50	93
$\text{X}=\text{O}$, $\text{R}=\text{Me}$	0.03	0.42	93
$\text{X}=\text{O}$, $\text{R}=\text{Ph}$	0.15	0.47	93, 99
$\text{X}=\text{Se}$, $\text{R}=\text{Ph}$	0.34		103
$\text{X}=\text{Te}$, $\text{R}=\text{Ph}$	0.34	0.49	104

Ref. 93: Oxidation potentials, V vs. Ag/AgCl , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$

Ref. 103: Oxidation potentials, V vs. SCE, $\text{DMF}/\text{Et}_4\text{N p-toluenesulfonate}$

Ref. 104: Oxidation potentials, V vs. SCE, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$

3.2. 挿入型 BTP キノジメタン挿入型ビピランの二段階酸化系 **131**¹⁰⁵) およびアジン基挿入型 **132**¹⁰⁶) は既に合成されている。最近エタンジイリデン基挿入型 **134** の対称および非対称型の一般的合成法が開発された¹⁰⁷)。すなわち **114** を種々の **133** と縮合させ **134** を得る。著者らは構造に多様性を付加しやすい BTP を基本にして、新しく sp 炭素即ちエタンジイリデン基を挿入した bis (thiopyranylidene) ethene, BTPE **135 a** の誘導体を合

Table 8 Conductivities.

	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) _{rt.}	Ref.
(X=S, R=H)·TCNQ	30 (S) ^b	113
(X=S, R=H)·(TCNQ) ₂	8 (C) ^a	96
(X=S, R=Me)·TCNQ	30 (S)	96
(X=S, R=Me)·(TCNQ) ₂	0.5 (C)	96
(X=S, R=Ph)·TCNQ	300 (S)	6, 114
(X=S, R=Ph)·(I ₃ ⁻) _{0.76}	120 (S)	115
(X=O, R=H)·TCNQ	6×10^{-2} (C)	116
(X=O, R=Me)·TCNQ	10^{-7} (C)	116
(X=O, R=Ph)·TCNQ	25~40 (S)	136
(X=Se, R=Ph)·TCNQ	0.5 (C)	103
·TCNQ	27 (C)	6, 114

a Compaction measurement.

b Single crystal measurement.

成目標とした。この系の特徴は i) BTP と同じ D_{2h} の対称性, ii) 末端基間の立体反発の解消, iii) 酸化型イオン構造でのクーロン反発の減少, iv) 平面性を保持した修飾が可能といった点にある。問題点の一つは酸化状態での安定性が懸念されることである。合成はアセリドと各種ケトンとの反応により基本骨格を形成して行った。この方法の特徴は対称型 136¹⁰⁸⁾, 137¹⁰⁹⁾, 非対称型 139, 140 および共役系のより長い 141¹¹⁰⁾ など種々の BTPE 誘導体の合成が可能なる点にある。基本的に重要な 136 の合成の前駆体として二段階酸化型ジカチオン 143 が単離できた。対称型の別経路として Hünig の行ったカルベノイド¹¹¹⁾ を経る方法も行い好結果を得た (144→138)¹¹²⁾。レドックス電位を表に示したが、いずれも二段階のレドックス系として機能し、新しい Weitz 型ドナーであることが判明した。第一酸化電位はベンゾ縮環の数の減少とともに減少しており、酸化状態で末端基に生成するチオピリリウムイオンの安定性の定性的評価とよく一致している。

Table 9¹¹⁰⁾ Redox potentials^{a)} of BTPE's.

Donors	E ₁	E ₂
137	0.65	0.81
139	0.54	0.84
140	0.37	0.72
136	0.14	0.49
141	0.54	0.77

a) Oxidation potentials, V vs. SCE, CH₂Cl₂/Bu₄NClO₄ at -40~-78 °C

4. 挿入型 TCNE 系電子受容体

TCNQ は 1960 年に Hertler らにより合成された¹¹⁷⁾。すなわちシクロヘキサジエンとマロノニトリルの β -アラニン触媒による Knoevenagel 反応で **145** とし、これを NBS または臭素で酸化して **5** とする。アルキル置換

体も同様の方法で合成された¹¹⁸⁾。TCNQ の CT 錯体の電導性の系統的研究を目的として種々の電子供与および受容基をもつ置換体が、基本的には下式の経路で合成された¹¹⁹⁾。すなわち **146 b** を **147** に導き、これを加水分解、脱炭酸して **148** とする。次いで Br_2 、ハロコハク酸イミドなどで酸化して **5 a** とする。この方法は現在最も汎用さ

れている TCNQ 骨格形成法であり、Wheland-Martin 法と呼ばれる。構造への立体的摂動を最小に保って TCNQ 型受容体の電子親和力を漸増させるためフッ素を順次置換した F_nTCNQ が合成され、その CT 錯体の物性が斉藤らにより調べられた¹²⁰⁾。その結果、 F_nTCNQ の第一、第二還元電位は Hammett の σ 値の和と直線関係を示すことおよび TTF-(2,5- F_2TCNQ) 錯体の電導度が $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ と低いことから、電子親和力が強すぎると金属から絶縁体への変換が起こり電導度が低下することが明らかにされた。

ナフトキノジメタン挿入型 TCNE として **149**, **150** が合成されている。**149** (TNAP) はシアノアセトアミド **152** を経る方法^{118), 121)} と前述の Wheland-Martin 法による合成法¹²²⁾ がある。**150** は Knoevenagel 反応で合成された¹²³⁾。ジフェノキノジメタン挿入型 TCNDQ, **154** は単離できていないが、二段階還元型 **156** は Wheland-Martin 法で得た **155** を種々のナトリウムまたはカリウム塩基で脱プロトン化することにより合成されている^{124), 125)}。TCNDQ では水素の立体反発により中央の二重結

合にはねじれによる歪が生じている。そこで二つのエタノ架橋により分子の平面性および堅固性を増加させたテトラヒドロピレノキノジメタン挿入型、TCNTP **158** が合成された¹²⁶⁾。**157 a, b** の脱水素は DDQ または FeCl_3

により行われた。ビスエタノ架橋により **158** が単離されたことは、**154** の不安定性と比べ注目になる。ピレノキノジメタン挿入型、TCNP, **159** のジアニオン **162** は **158**¹²⁷⁾ または **160**¹²⁸⁾ から導かれる **161** のアルキルアンモニウムヒドロキシドとの処理により合成された。しかし中性の TCNP への酸化は化学的、電気化学的に試みられたが成功していない¹²⁸⁾。TCNP の 4 つの sp^2 炭素を N で置き

換えたキナゾリノキナゾリン挿入型, TCQQ **163** の研究も行われている¹²⁹⁾。TCQQ の構造特性は TCNP に比べ電子親和力が増大していると期待される点にある。さらに下式に示したように四段階の還元が可能なレドックス系としての可能性も持つ。現在のところ二段階還元型の **163 b** が Ph_4As^+ または Bu_4N^+ 塩として単離されている。

硫黄またはセレンを含んだ共役系が挿入された系として **164**¹³⁰⁾, **165**^{131, 132)} にも興味を持たれた。たとえば **164** は TCNQ の環内の二重結合を硫黄に置き換えた系であり、形式的には TCNQ と等電子構造である。これは 1,1-ジクロロ-2,2-ジシアノエチレンと 2,2'-ジシアノエチレン-1,1'-ジチオレートとの反応で合成された。**164** の還元電位から考えアクセプター性は相当低下していると考えられるが, TTF と錯体 (1:1) を生成するので **164** よりは良好なアクセプターと期待できる。合成は 2,5-ジブロモチオ

フェンとテトラシアノエチレンオキシドとの反応で行われた。**165 a** は TTF と弱い錯体を生成するが詳しい物性は報告されていない。アニオンラジカル塩 **166** が単離されている。ヘキサシアノプタジエン, HCB **169** が **167** から合成された¹³³⁾。 D_{3h} の高い対称性を持つヘキサシアノトリメチレンシクロプロパン, HCTMCP **171** は不安定な化学種であるが, そのジアニオン **170** は安定に単離された¹³⁴⁾。これらアクセプター類の電気化学的性質

Table 10¹³⁵⁾ Redox potentials.

acceptors	E ₁	E ₂
TCQQ 163	>1.8	
HCTMCP 171	1.13	0.34
HCB 169	0.6	0.02
TNAP 149	0.21	-0.17
	0.23	-0.13
TCNQ	0.13	-0.29
	0.18	-0.37
TCNE	0.15	-0.57
TCNDQ 154	0.13	-0.03
TCNTP 158	0.17	-0.03 ^{a)}
thiophene-TCNQ 165 a	0.07	-0.53
benzo-TCNQ 150	-0.09	-0.36
	0.03	-0.33
selenophene-TCNQ 165 b	-0.02	-0.53
BDDT 164	-0.62	

a) reference 126

および ESR については Kaplan らの研究を参照されたい¹³⁵⁾。

Table 11¹³⁵⁾ Compaction conductivities.

Complexes	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) _{rt.}
TTF·TCNE	insulator
TTF·TCNQ	500~1 000 ^{a)}
TTF·2 HCBd	10 ^{3 a)}
TTF·TCQQ	insulator
TTF·2 HCTMCP	1
TTF·BDDT	insulator
TTF·TNAP	5
TMTTF-benzo TCNQ	5×10 ⁻²
TMTTF-thiophene TCNQ	insulator

a single crystal measurement.

5. おわりに

多段階レドックス型ドナーおよびアクセプターと題して TTF, BTP および TCNE 系に焦点を絞って最近の研究の過程を合成を中心にして簡単にまとめた。この分野の研究では新しいレドックス系の合成がその研究の完成を意味せず、CT 錯体の作製が次の問題である。さらに個々の錯体の諸物性を詳細に研究し、成分の構造特性との相関を研究するためには当然単結晶が必要となる。しかし一口に単結晶といってもこれを作製することは非常に困難なことが多く、この段階も研究遂行上の大きな障壁となっている。この点に関しては、これまでに錯体の単結晶の構造、物性研究がかなり蓄積されており、かつ最近も活発に研究されていることからレドックス系の構造特性と錯体の諸物性との相関関係の確立が今後ますます充実していくものと期待している。そしてはじめに述べたようにこのような過程から既存のレドックス系の化学修飾による改良、さらには TTF, TCNQ 等の構造特性に囚われない新しいレドックス系の創造が可能となるであろう。新しい物性の研究を含めて今後このようないわゆる学際領域の研究としての分子集合体の科学がますます発展することを期待する。この小文がそのような一助にでもなれば幸いである。

(昭和 57 年 12 月 10 日受理)

文 献

- K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 875 (1978)
- S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.*, **92**, 1 (1980)
- E. Weitz, K. Fischer, *Angew. Chem.*, **38**, 1110 (1925); E. Weitz, *ibid.*, **66**, 658 (1954)
- C. Wurster, E. Schobig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **12**, 1807 (1879); C. Wurster, *ibid.*, **12**, 528 (1879); C. Wurster, R. Sendtner, *ibid.*, **12**, 1803 (1879)
- a) 齊藤軍治, 井口洋夫, 化学増刊, **86**, 「Electroorganic Chemistry」, 45 (1980), 化学同人
- b) G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2141 (1980)
- H. Perlstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 519 (1977)
- A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 232 (1974)
- J. B. Torrance, *ibid.*, **12**, 79 (1979)
- R. C. Wheland, J. L. Gilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3916 (1976); R. C. Wheland, *ibid.*, **98**, 3926 (1976)
- Lecture Notes in Physics, 65, "Organic Conductors and SemiConductors" ed. by L. Pál, G. Grüner, A. Jánosy, J. Sólyom, Springer Verlag (1977)
- E. M. Engler, *Chemtech*, **1976**, 274
- "The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids" ed. by L. Alcácer, D. Reidel Publishing Company Holland (1979)
- "Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals" ed. by H. J. Keller, Plenum Press, New York (1976)
- "Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials" ed. by J. S. Miller, Annals of New York Academy of Sciences Vol. **313** (1978)
- a) 石井文雄, 秋葉欣哉, 化学の領域, **30**, 902 (1976)
- b) 安西弘行, 齊藤省吾, 電総研報告, No. 194 (1977)
- c) 小林速男, 小林昭子, 化学の領域, **32**, 280 (1978)
- d) 田仲二郎, 固体物理, **14**, 1 (1979)
- M. Narita, C. U. Pittman, Jr., *Synthesis*, **1976**, 489
- H. K. Spencer, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 966
- F. Wudl, A. A. Kruger, M. L. Kaplan, R. S. Hutton, *J. Org. Chem.*, **42**, 768 (1977)
- J. M. Fabre, E. Torrelles, J. P. Gibert, M. Chanaa, L. Giral, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4033
- D. J. Sandman, A. P. Fisher, III, T. J. Homes, A. J. Epstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 687
- W. R. H. Hurltley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2263
- G. S. Bajwa, K. D. Berlin, H. A. Pohl, *J. Org. Chem.*, **41**, 145 (1976)
- M. Mizuno, M. P. Cava, *ibid.*, **43**, 416 (1978)

- 24a) K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2674 (1978)
b) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3695
- 25) N. C. Gonnella, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **43**, 369 (1978)
- 26a) D. C. Green, *J. Org. Chem.*, **44**, 1476 (1979)
b) D. C. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 161
- 27) D. C. Green, K. W. Allen, *ibid.*, **1978**, 832
- 28) M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. Wudl, E. D. Feit, *J. Org. Chem.*, **43**, 4642 (1978)
- 29) C. U. Pittman, Jr., M. Ueda, Y. F. Liang, *ibid.*, **44**, 3639 (1979)
- 30) M. V. Lakshmikantham, A. F. Garito, M. P. Cava, *ibid.*, **43**, 4394 (1978)
- 31) M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 383
- 32) E. M. Engler, V. V. Patel, *ibid.*, **1975**, 671
- 33) M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **45**, 2623 (1980)
- 34) H. K. Spencer, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 867
- 35) F. Wudl, E. Aharon-Shalom, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1154 (1982)
- 36a) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **12**, 1125 (1973)
b) J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973)
- 37) J. P. Ferraris, T. O. Poehler, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 2553
- 38) H. K. Spencer, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **41**, 730 (1976)
- 39) E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7376 (1974)
- 40) K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 937
- 41) A. N. Bloch, D. O. Cowan, K. Bechgaard, R. E. Pyle, R. H. Banks, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1561 (1975)
- 42) K. Yamamoto, I. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 240 (1976)
- 43a) J. Nakayama, *Synthesis*, **1975**, 38
b) 中山重蔵, 星野正松, 有合化, **37**, 655 (1979)
- 44) J. Nakayama, E. Seki, M. Hoshino, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1978**, 468
- 45) D. O. Cowan, P. Shu, C. Hu, W. Krug, T. Carruthers, T. Poehler, A. Bloch, Reference 13, p 25
- 46) E. M. Engler, V. V. Patel, J. R. Andersen, R. R. Schumaker, A. A. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3769 (1978)
- 47) P. Shu, L. Chiang, T. Emge, D. Holt, T. Kistenmacher, M. Lee, J. Stokes, T. Poehler, A. Bloch, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 920
- 48) N. G. Demetriadis, S. J. Huang, E. T. Samulski, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2223
- 49a) R. P. Shibaeva, O. V. Yarochkina, *Sov. Phys. Dokl.*, **20**, 304 (1975)
b) T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, F. M. Wiygul, W. A. Bryden, J. S. Chappell, J. P. Stokes, L. Y. Chiang, D. O. Cowan, *Solid State Commun.*, **39**, 415 (1981)
- 50) S. Hünig, G. Kiesslich, F. Linhart, H. Schlaf, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **752**, 182 (1971)
- 51) Y. Ueno, M. Bahry, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4607
- 52) J. M. Fabre, E. Torrelles, L. Giral, *ibid.*, **1978**, 3703
- 53a) M. Sato, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Org. Chem.*, **43**, 2084 (1978)
b) M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *ibid.*, **43**, 82 (1978)
- 54) Y. Ueno, A. Nakayama, M. Okawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 74
- 55) M. Sato, N. C. Gonnella, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **44**, 930 (1979)
- 56) J. Nakayama, K. Ueda, M. Hoshino, *Synthesis*, **1977**, 770
- 57a) R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6652 (1980)
b) *ibid.*, **99**, 5519, 5521 (1977)
c) N. M. Rivera, E. M. Engler, R. R. Schumaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 184
- 58) E. M. Engler, V. V. Patel, R. R. Schumaker, *ibid.*, **1979**, 516
- 59) W. P. Krug, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *ibid.*, **1977**, 660
- 60) たとえば吉田善一, 淡路 弘, 川瀬徳三, 米田茂夫, 第13回構造有機化学討論会, **1980**, 91 (名古屋) および引用文献, その他参照。
- 61) R. Neidlein, H. Zeiner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 204 (1980); *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1285 (1982)
- 62a) H. Behringer, E. Meinetsberger, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3473
b) H. Behringer, E. Meinetsberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1981**, 1928
- 63) C. Marschalk, C. Stumm, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1948**, 418
- 64) E. P. Goodings, D. A. Mitchard, G. Owem, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1972**, 1310
- 65) B. Hilti, C. W. Mayer, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 501 (1978)
- 66) Z. A. Ariyan, L. A. Wiles, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1725

- 67) F. Wudl, D. E. Schafer, B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 252 (1976)
- 68) B. Hilti, C. W. Mayer, G. Rihs, *Solid State Commun.*, **38**, 1129 (1981)
- 69) M. Mizuno, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Org. Chem.*, **41**, 1484 (1976)
- 70) Y. Matsunaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2248 (1965)
- 71) E. A. Perez-Albuerne, H. Johnson, Jr., D. J. Trevoy, *ibid.*, **55**, 1547 (1971)
- 72) L. I. Buravov, G. I. Zvereva, V. F. Kaminskii, L. P. Rosenberg, M. L. Khidekel, R. P. Shivaeva, I. F. Shchegolev, E. B. Yagubskii, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 720
- 73) L. C. Isett, E. A. Perez-Albuerne, *Solid State Commun.*, **21**, 433 (1977)
- 74) L. C. Isett, *Phys. Rev.*, **B 18**, 439 (1978)
- 75) G. R. Johnson, M. G. Miles, J. D. Wilson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 67 (1976)
- 76) L. I. Buravov, O. N. Fremenko, R. B. Lyubovskii, L. P. Rosenberg, M. L. Khidekel', R. P. Shibaeva, I. F. Shchegolev, E. B. Yagubskii, *JETP Lett.*, **20**, 208 (1974)
- 77) H. Tanaka, T. Nogami, H. Mikawa, *Chem. Lett.*, **1982**, 727
- 78) B. Hilti, C. W. Mayer, Mrs. G. Rihs, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1462 (1978)
- 79) L. M. Kachapina, M. G. Kaplunov, E. B. Yagubskii, Yu. G. Borod'ko, *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 394 (1978)
- 80) B. Hilti, C. W. Mayer, G. Rihs, *Solid State Commun.*, **41**, 787 (1982)
- 81a) D. Dauplaise, J. Meinwald, J. C. Scott, H. Temkin, J. Clardy, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **313**, 382 (1978)
- 82) D. J. Sandman, G. P. Ceasar, P. Nielsen, A. J. Epstein, T. J. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 202 (1978)
- 83) J. Meinwald, D. Dauplaise, F. Wudl, J. J. Hauser, *ibid.*, **99**, 255 (1977)
- 84) L.-Y. Chiang, J. Meinwald, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 4565
- 85) P. J. Nigrey, A. F. Garito, *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 182 (1978)
- 86) D. J. Sandman, J. C. Stark, B. M. Foxman, *Organometallics*, **1**, 739 (1982)
- 87) M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. Wudl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 388
- 88) Y. Ueno, H. Sano, M. Okawara, *ibid.*, **1980**, 28
- 89) H. A. Staab, J. Ippen, C. Tao-pen, C. Krieger, B. Starker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 66 (1980)
- 90) J. Ippen, C. Tao-pen, B. Starker, D. Schweitzer, H. A. Staab, *ibid.*, **19**, 67 (1980)
- 91) C. Fabre, R. Fugnitto, H. Strzelecka, H. Normant, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **1976**, 274
- 92) G. Märkl, D. E. Fischer, H. Olbrich, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 645
- 93) S. Hünig, B. J. Garner, G. Ruider, W. Schenk, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 1036
- 94) A. Schönberg, W. Asker, *Chem. Rev.*, **37**, 1 (1945)
- 95) G. Traverso, *Ann. Chim. (Italy)*, **47**, 1244 (1957)
- 96) D. J. Sandman, A. J. Epstein, T. J. Holmes, A. P. Fischer III, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 177
- 97) N. Ishibe, M. Sunami, M. Odani, *Tetrahedron*, **29**, 2005 (1973)
- 98) G. A. Reynolds, C. H. Chen, J. A. Van Allan, *J. Org. Chem.*, **44**, 4456 (1979)
- 99a) C. H. Chen, G. A. Reynolds, *ibid.*, **45**, 2449 (1980)
- b) C. H. Chen, J. J. Doney, G. A. Reynolds, *ibid.*, **47**, 680 (1982)
- 100) C. H. Chen, G. A. Reynolds, *ibid.*, **45**, 2453 (1980)
- 101) G. A. Reynolds, C. H. Chen, *ibid.*, **45**, 2458 (1980)
- 102) D. J. Sandman, T. J. Holmes, D. E. Warner, *ibid.*, **44**, 880 (1979)
- 103) S. Es-Seddiki, G. Le Coustumer, Y. Mollier, M. Devand, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 2771
- 104) M. R. Detty, B. J. Murray, *J. Org. Chem.*, **47**, 1146 (1982)
- 105) K. Dimroth, C. Reichardt, *Annalen*, **727**, 93 (1969)
- 106) S. Hünig, G. Ruider, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1974**, 1415
- 107) G. A. Reynolds, C. H. Chen, *J. Org. Chem.*, **46**, 184 (1981)
- 108) K. Nakasuji, M. Nakatsuka, I. Murata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1143
- 109) K. Nakasuji, K. Takatoh, M. Nakatsuka, I. Murata, *ibid.*, **1981**, 717
- 110) K. Nakasuji, K. Takatoh, I. Murata, *Chem. Lett.*, **1982**, 1727
- 111a) G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **4**, 74 (1965); **6**, 41 (1967); **11**, 473 (1972)
- b) B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hünig, G. Klug, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1981**, 256
- 112) K. Nakasuji, M. Tohda, M. Nakatsuka, I. Murata, unpublished results
- 113) D. J. Sandman, A. J. Epstein, T. J. Holmes, J.-Si Lee, D. D. Titus, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1980**, 1578
- 114) J. H. Perlstein, J. A. Van Allan, L. C. Isett, G. A. Reynolds, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **313**,

- 61 (1978)
- 115) L. C. Isett, G. A. Reynolds, E. M. Schneider, J. H. Perlstein, *Solid State Commun.*, **30**, 1 (1979)
- 116) J. Alizon, J. Gallice, H. Robert, D. Delplanque, C. Weyl, C. Fabre, H. Strzelecka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 91 (1976)
- 117a) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6408 (1960)
- b) D. S. Acker, W. R. Hertler, *ibid.*, **84**, 3370 (1962)
- 118) J. Diekmann, W. R. Hertler, R. E. Benson, *J. Org. Chem.*, **28**, 2719 (1963)
- 119) R. C. Wheland, E. L. Martin, *ibid.*, **40**, 3101 (1975)
- 120) G. Saito, J. P. Ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1027
- 121) G. R. Johnson, M. G. Miles, J. D. Wilson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 67 (1976)
- 122) D. J. Sandman, A. F. Garito, *J. Org. Chem.*, **39**, 1165 (1974)
- 123) S. Chatterjee, *J. Chem. Soc., (B)*, **1967**, 1170
- 124) A. W. Addison, N. S. Dalal, Y. Hoyano, S. Huizinga, L. Weiler, *Can. J. Chem.*, **55**, 4191 (1977)
- 125) E. Aharon-Shalon, J. Y. Becker, I. Agranat, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 643 (1979)
- 126) M. Maxfield, D. O. Cowan, A. N. Bloch, T. O. Poehler, *ibid.*, **3**, 647 (1979)
- 127) M. Maxfield, S. M. Willi, D. O. Cowan, A. N. Bloch, T. O. Poehler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 947
- 128) N. Acton, D. Hou, J. Schwarz, T. J. Katz, *J. Org. Chem.*, **47**, 1011 (1982)
- 129) F. Wudl, M. L. Kaplan, B. K. Teo, J. Marshall, *ibid.*, **42**, 1666 (1977)
- 130) N. F. Haley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 207
- 131) S. Gronowitz, B. Uppström, *Acta Chem. Scand.*, **B 28**, 981 (1974)
- 132) N. F. Haley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1030
- 133) O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2898 (1964)
- 134) T. Fukunaga, *ibid.*, **98**, 610 (1976); T. Fukunaga, M. D. Gordon, P. J. Krusic, *ibid.*, **98**, 611 (1976)
- 135) M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. B. Bramwell, F. Wudl, J. H. Marshall, D. O. Cowan, S. Gronowitz, *J. Phys. Chem.*, **84**, 427 (1980)
- 136) H. Strzelecka, W. Schoenfelder, J. Rivory, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **52**, 307 (1979)

次 号 予 定

「酸化反応」ミニ特集

巻 頭 言

楽しい有機化学.....大河原 信

総説および総合論文

有機酸化反応機構.....小 方 芳 郎

オレフィンと配位子とする遷移金属酸素錯体の合成と反応.....諸 岡 良 彦
鈴 木 寛 治

酸素存在下における有機光化学反応とその応用.....斉 藤 烈 治
下 園 孝 治

遷移金属触媒を用いる選択的酸化反応.....大 脇 幸一郎

ジキナンおよびトリキナン形セスキテルペンの合成.....吉 井 英 一
武 田 敬

新しい試薬

高反応性 Rh(I) ヒドリド錯体.....岡 野 多 門
吉 田 壽 勝

ケミカルス覚え書き

四塩化炭素.....出雲崎 昇

アセトニトリル.....小 林 秀 彦

REVINDEX, 新しい合成, 他